

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-216530

⑬ Int. Cl.⁴
H 01 G 9/04

識別記号 庁内整理番号
Z-7924-5E

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

⑯ 特 願 昭59-73296

⑰ 出 願 昭59(1984)4月11日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月1日～3日に開催された社団法人日本金属学会主催の日本金属学会昭和59年度春期(第94回)大会で発表

⑱ 発 明 者 望 月 隆 長野県南安曇郡豊科町4085番地 日本コンデンサ工業株式会社長野工場内

⑲ 発 明 者 増 田 正 孝 東京都目黒区上目黒3-39-1

⑳ 発 明 者 七 尾 進 横浜市南区大岡4-43-7-304

㉑ 出 願 人 日本コンデンサ工業株式会社 京都市中京区御池通烏丸東入一筋目仲保利町191番地の4 上原ビル3階

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム合金電極

2. 特許請求の範囲

タンタル2～60原子%と回避できない不純物を含有したアルミニウムにジルコニウムを全体で0.1～10.0原子%含ませて溶解したのち、超急冷により強制固溶体合金を形成することを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム合金電極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電解コンデンサに用いられるアルミニウム合金電極に関するものである。

電解コンデンサの電極材料は非常に薄い誘電体酸化皮膜が電気化学的に生成されるようないわゆるパルス金属が用いられている。現在のところアルミニウムとタンタルが電極材料として広く使用されている。このうちアルミニウム電極の誘電体である Al_2O_3 の誘電率はおよそ7～10であり、他の弁作用金属の比誘電率より決して大きな値ではない。

たとえば Ta_2O_5 は比誘電率 $\epsilon = 25.2$ であり、 TiO_2 の比誘電率 $\epsilon = 65.1$ である。このためアルミニウム電解コンデンサに用いられるアルミニウム箔は静電容量増大のためにかなりの高倍率エッチングを行い表面積を増大させている。

このエッチング処理は箔厚を考慮し幾何学的に表面積が最大になる形状、即ち理想エッチング形状にすべく電気化学的あるいは化学的なエッチング方法の検討を行なっている。しかしながら、エッチング技術はかなり進歩し現時点において現在の表面拡大率の2倍、3倍とすることは単に表面を微細化させるのみでは不可能になってきている。また仮に微細化することに成功したとしても高い陽極酸化電圧になるとエッチング孔のいわゆる目詰り現象によってエッチング形状は十分生かせず静電容量の低下を招く。さらに電解コンデンサを作成した時も電解液との界面接触も低下し、箔抵抗の増大、 ESR の増大、インピーダンス特性の低下など様々な諸特性の低下につながる。

一方陽極酸化方法(化成方法)による静電容量

の増大も試みられている。これは純水がイル処理によるペーライト皮膜と電気化学的生成皮膜との複合皮膜、硝酸溶液による化成皮膜とリン酸溶液による化成皮膜との複合皮膜、化成前処理に特殊薄膜を作成させ、該薄膜と電気化学的皮膜との複合皮膜など様々な検討が行なわれている。しかしながら大幅な静電容量の増加方法は見出されていない。

このように現時点に使用されている99.99%あるいは99.9%の高純度アルミニウムを用いてエッチング処理および化成処理を改良するだけでは大幅な静電容量の増大にはかなりの困難に直面している。無理をして静電容量の増大を図っても、漏れ電流の増大、耐圧の低下が起こり良好ではない。

上述のような諸問題を解決するためにAl-Tiの強制固溶体合金が発明されている。これによるとAl-Ti合金の陽極酸化により生成される誘電体皮膜中には Al_2O_3 中に TiO_2 が混在しており、 TiO_2 のもつ高誘電率によりその複合誘電率は

本発明者等はこのような問題に対し、エッチング方法よりむしろ根本の問題である電極材料の組成変更により解決を図ったものである。その際、Tiの保有する高誘電性をそこなうことがないとともに、また陽極酸化性にも優れたものでなくてはならない。このような背景をもとに種々の実験を繰返した結果、Zr（ジルコニウム）の添加が最も良好であることを見出した。

ジルコニウムはリン酸などの溶液により容易に陽極酸化されまた酸化ジルコニウム自身のもつ比誘電率も $\epsilon=31$ とAlより高く、加えて少量の添加でも折曲げ強度は大幅に増大することを見出した。

第1図は $Al_{90}Ti_{10}$ にZrを添加した場合の折曲げ強度と、その時の静電容量の変化を示したものである。図中記号aは静電容量、bは折曲げ強度で、cはZrを添加しない $Al_{90}Ti_{10}$ の静電容量、dはZrが10原子%の $Al_{90}Zr_{10}$ の静電容量である。Zr添加量としては0.1原子%より折曲げ強度が急激に上昇し、5.0原子%より強度的には

Al_2O_3 に比べて大幅に上昇する。

しかしながら、Ti量の増大に伴い静電容量は増大するが、作成した合金箔は硬くなり特に折曲げ強度については弱くなる。周知の通り現在のアルミニウム電解コンデンサの大半は巻回型が主流を占めており、とりわけ小型化指向が強まっている現在、巻き径が小さく箔にかかるストレスはますます強くなっている。この小型巻回型コンデンサにAl-Ti合金を適用するためには巻取り技術の面においても限界にきている。

本発明は上述の問題を解消し、誘電率の低下を伴うことなく電極箔の強度を増強できる電解コンデンサ用アルミニウム合金電極を提供するものである。

以下、本発明をさらに詳述する。

Al-Ti合金はTi濃度が増加するとどうしてもTiの影響が強くなって硬度が増し、折曲げ強度が弱くなる。加えて静電容量増大のためエッチング処理を行なうとますます弱くなり、コンデンサ製作上多大な困難をもたらすことになる。

ゆるやかに上昇するようになるが、静電容量の減少が始まり酸化チタンのもつ高誘電性に対し損失をきたすものとなった。またZrが10原子%を超えるとAl-Zr合金と同じ程度のものとなった。従ってZrの添加量は0.1原子%~10原子%の範囲が良好であるが、0.1原子%~5.0原子%が望ましい。

合金の作成方法はAl-Ti母合金にZr粉末を添加し、高周波炉で加熱溶解し高速で回転する銅ロール上に吹きつける。いわゆる単ロール法で行なったが、Zrの添加により強制固溶体合金箔の作成もきわめて容易になり、噴出圧力、銅ローラー回転数の関係もその許容範囲が広がった。

また他の方法で行なっても同様の効果が期待できることは容易に想定できる。

次に本発明の具体的な実施例について述べる。
(実施例)

$Al_{90}Ti_{10}$ 母合金にZr 1.0原子%になるようにZrスポンジを入れ単ロール法により $Al_{90}Ti_{10}Zr_{10}$ リボン箔（厚み40 μ ）を作成した。

この後80V化成を行い静電容量、折曲げ強度を測定した。この結果を第1表に示す。

第 1 表

| 試 料 | 電 極 箔 | 静電容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | 折曲げ強度 ($\text{マイクN}/\text{cm}$) |
|-------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 本 発 明 | $\text{Al}_{90}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$ | 0.172 | 42 |
| 比 較 | $\text{Al}_{90}\text{Ti}_{10}$ | 0.173 | 9 |
| | $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ | 0.168 | 52 |
| | 従来箔99.99%Al | 0.128 | 45 |

第1表に示すようにZrを添加することにより静電容量の減少はほとんどなく折曲げ強度を増加することができ、巻回型電解コンデンサへの適用も容易になり、その工業的かつ実用的価値大なるものがある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電解コンデンサ用アルミニウム合金電極箔 $\text{Al}_{90}\text{Ti}_{10}$ のZr添加量—折曲げ強度、静電容量特性図である。

特許出願人 日本コンデンサ工業株式会社

第 1 図

